

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра технологии стекла и керамики

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Программа, методические указания и контрольные
задания для студентов заочной формы обучения
специальности 1-48 01 01 «Химическая технология
неорганических веществ, материалов и изделий»**

Минск 2011

УДК 666.014:541(075.8.183)

ББК 35.41я73

Ф50

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Составители:

Н. М. Бобкова, В. А. Бирюк

Рецензент

доктор технических наук, профессор кафедры химической
технологии вяжущих материалов *М. И. Кузьменков*

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы на 2011 год. Поз. 129.

Предназначены для студентов заочной формы обучения специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий».

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2011

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» состоит из трех частей: физикохимия твердого состояния неорганических материалов, фазовые равновесия в силикатных системах (включая тугоплавкие неметаллические составляющие систем) и строение силикатов в различных агрегатных состояниях.

Физикохимия твердого состояния рассматривает важнейшие свойства неорганических веществ в твердом состоянии и знакомит студентов с уровнем тех или иных свойств применительно к технологиям получения тугоплавких неметаллических и силикатных материалов.

Основной задачей второй части курса является ознакомление студентов с теорией процессов, протекающих при синтезе неорганических материалов, в соответствии с фазовыми диаграммами, принципами их построения и физико-химическими характеристиками наиболее практически важных диаграмм состояния.

Отдельный раздел посвящен теоретическим представлениям в области строения силикатных материалов в кристаллическом, стеклообразном и расплавленном состояниях, взаимосвязи между строением и свойствами материалов. Без этих знаний невозможно создать научно обоснованные технологии получения как новых, так и традиционных материалов для техники и строительства и управлять этими технологиями в процессе производства.

Представленные методические указания включают в кратком виде основное содержание программы курса и перечень контрольных заданий для подготовки студентов к зачету и экзамену.

Согласно учебному плану, студенты специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» в седьмом и восьмом семестрах должны выполнить по одной контрольной работе, которая состоит из теоретических вопросов и задач.

Номера вопросов и задач в контрольных работах выбираются по двум последним цифрам номера зачетной книжки в соответствии с табл. П.1 и П.2, которые приведены в приложении.

1. КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ КУРСА

1.1. Физикохимия твердого состояния тугоплавких неметаллических и силикатных материалов

1.1.1. Классификация твердых материалов. Кристаллические и аморфные твердые тела, их общая характеристика, особенности строения. Классификация тугоплавких неметаллических и силикатных материалов.

1.1.2. Строение твердых тел. Строение кристаллических твердых тел. Типы химической связи, энергия связи. Классификация кристаллов по типу химической связи. Химические связи в силикатах.

Реальная структура кристаллов. Дефекты в твердых телах, их классификация. Точечные дефекты (тепловые, радиационные и стехиометрические), термодинамические аспекты их образования. Линейные дефекты: краевая, винтовая и смешанная дислокации. Поверхностные и объемные дефекты, механизмы образования пор и трещин. Диффузионная подвижность дефектов и перенос вещества. Механизмы диффузии и самодиффузии.

Структура аморфных твердых тел. Стеклообразное состояние вещества.

1.1.3. Физико-химические основы получения твердых материалов. Физикохимия поверхностных явлений на границах раздела фаз. Поверхностное натяжение и поверхностная энергия. Поверхностные явления при высокотемпературном синтезе твердых материалов: капиллярные явления, коалесценция, спекание, рекристаллизация, плавление.

1.2. Физико-химические свойства тугоплавких неметаллических и силикатных материалов

1.2.1. Тепловые свойства. Нормальные колебания атомов в кристалле. Дисперсионные зависимости для акустических и оптических колебаний. Спектр нормальных колебаний решетки. Фононы.

Теплоемкость твердых тел. Законы Дебая и Дюлонга – Пти. Характеристическая температура Дебая. Характеристическая температура Эйнштейна. Температурная зависимость теплоемкости твердых тел.

Теплопроводность твердых тел: теплопроводность решетки, электронная теплопроводность. Коэффициент теплопроводности. Коэффициент температуропроводности и его роль.

Тепловое расширение твердых тел. Причины теплового расширения, критерии оценки, влияние структуры.

1.2.2. Механические свойства. Напряженное и деформационное состояние. Упругие свойства твердых тел, закон Гука. Модуль упругости и коэффициент Пуассона.

Диаграмма деформаций. Пластическая деформация материалов.

Теоретическая и реальная прочность.

Разрушение материалов. Хрупкое разрушение. Теория Гриффитса. Теория Вейбулла. Вязкое разрушение твердых тел. Современное состояние теории прочности. Твердость и способы ее определения.

Механические свойства при высоких температурах. Термические напряжения, стойкость к термическому удару. Методы повышения термостойкости материалов. Термомеханические напряжения, влияние постоянной и переменной нагрузки, явление крипа.

1.2.3. Электрические свойства. Зонный характер энергетического спектра кристаллов: обобществление электронов в кристалле, образование энергетических зон, дисперсионные кривые. Металлы, полупроводники и диэлектрики в свете зонной теории. Эффективная масса электрона. Понятие о дырках. Собственные и примесные полупроводники. Положение примесных уровней в полупроводниках.

Природа электропроводности твердых тел. Подвижность свободных носителей заряда и ее зависимость от температуры. Электропроводность металлов. Электропроводность собственных и примесных полупроводников. Эффект Холла.

Механизмы поляризации диэлектриков. Электропроводность диэлектриков. Диэлектрическая проницаемость. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты переменного поля. Диэлектрические потери и механизмы диэлектрических потерь. Тангенс угла диэлектрических потерь. Электрическая прочность.

Сверхпроводимость материалов. Основные закономерности изменения физических свойств материалов при переходе в сверхпроводящее состояние. Теория Бардина – Купера – Шриффера (БКШ).

Сверхпроводники первого и второго рода. Новые сверхпроводящие материалы.

1.2.4. Магнитные свойства. Основные положения теории магнетизма, магнитная восприимчивость, магнитная проницаемость, типы материалов в соответствии с их магнитными свойствами. Классификация веществ по магнитным свойствам. Ферро- и ферромагнетики. Доменная структура, магнитная анизотропия, магнитострикция, температура Кюри, влияние внешнего магнитного поля, гистерезис, процессы намагничивания, кривая технического намагничивания, магнитные потери.

Ферриты и их магнитные свойства. Намагничивание различных типов веществ. Магнитомягкие и магнитожесткие материалы.

1.2.5. Оптические свойства. Взаимодействие света с веществом. Закон Ламберта – Бугера – Бера. Показатель преломления и дисперсия. Потери света в веществе, поглощение и рассеяние света. Отражение света веществом. Связь явлений поглощения, пропускания и отражения света. Факторы, определяющие прозрачность. Теория цветности веществ.

1.3. Фазовые равновесия в системах тугоплавких неметаллических и силикатных материалов

1.3.1. Основы фазовых равновесий. Понятие о фазах, компонентах, степенях свободы, независимых переменных. Гомогенные и гетерогенные системы. Равновесные и метастабильные состояния. Правило фаз Гиббса. Порядок построения диаграмм состояния на основе правила фаз Гиббса. Выбор оксидов как компонентов. Общие понятия о диаграммах состояния и задачи, решаемые с их помощью. Экспериментальные методы построения диаграмм состояния – динамический и статический. Расчетные методы построения диаграмм состояния на основе уравнения Шредера – Ле Шателье и по методу Эпштейна – Хоуланда.

1.3.2. Однокомпонентные системы. Основные типы диаграмм состояния однокомпонентных систем. Диаграмма состояния с энантио-

тропным полиморфным превращением. Понятие о тройных инвариантных точках. Равновесные и неравновесные превращения. Система с монотропным превращением.

Диаграмма состояния SiO_2 . Основные полиморфные формы. Взаимный переход основных полиморфных форм кремнезема при нагревании и охлаждении. Температурные области стабильного состояния полиморфных форм. Примеры энантиотропных и монотропных превращений в системе.

Свойства и строение основных модификаций кремнезема. Физико-химические основы получения кремнеземистого огнеупора – динаса. Основные кристаллические фазы в динасе.

Значение полиморфных превращений кремнезема в технологии силикатных материалов. Отклонения от равновесной диаграммы в реальных процессах.

Формы кремнезема, не имеющие областей стабильности при нормальном давлении, – китит, коэсит, стишовит, кремнезем W. Условия их получения, свойства и особенности строения. Общая диаграмма «температура – внешнее давление» для SiO_2 .

Глинозем и его полиморфные формы. Корунд и электрокорунд.

Система ZrO_2 . Полиморфизм и регулирование стабильности фаз в системе.

1.3.3. Двухкомпонентные системы. Применение правила фаз в двухкомпонентных системах. Основные элементы диаграмм состояния. Двухкомпонентная система с эвтектикой. Построение схем фазовых переходов при нагревании и охлаждении. Количественное определение соотношения образовавшихся фаз (правило рычага).

Система с конгруэнтно плавящимся соединением. Схемы фазовых превращений в системе. Эвтектики в системе.

Система с инконгруэнтно плавящимся соединением. Понятие о перитектике и процессах, происходящих при температуре перитектики. Явление резорбции. Построение схем фазовых превращений в системе.

Системы с химическими соединениями, разлагающимися в твердом виде. Границы устойчивости соединений.

Система с ограниченной растворимостью в жидком состоянии – ликвацией. Термодинамические основы ликвации. Понятие о стабильной и метастабильной ликвации. Механизмы фазового разделения в жидком состоянии. Формы проявления ликвации. Вторичная ликвация.

Система с неограниченной растворимостью в твердом состоянии. Понятие о твердых растворах. Определение составов равновесных фаз при различных температурах и концентрациях компонентов.

Система с ограниченной растворимостью в твердом состоянии с эвтектикой и перитектикой.

Полиморфные превращения в двухкомпонентных системах.

1.3.4. Диаграммы состояния специальных двойных систем.

Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ (по Ф. Крачеку). Характеристика соединений в системе. Область метастабильной ликвации. Диаграмма состояния системы по А. С. Бережному. Характеристика соединений в системе. Области устойчивости соединений.

Натриевое растворимое стекло, его получение, свойства и применение.

Системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$. Особенности изменения температур ликвидуса.

Система $\text{MgO} - \text{SiO}_2$. Физико-химическая характеристика соединений в системе. Полиморфизм метасиликата магния. Твердые растворы в системе. Технические материалы на основе соединений системы: электрокерамика, форстеритовая керамика, периклазовые огнеупоры. Область ликвации в системе.

Система $\text{CaO} - \text{SiO}_2$. Физико-химическая характеристика соединений в системе. Трехкальциевый силикат и температурная область его стабильности. Алит и практическое значение его в технологии портландцементов. Сохранение алита в метастабильном состоянии.

Двухкальциевый силикат и его полиморфизм. Белитовая составляющая портландцементов. Волластонит и его полиморфизм. Материалы на основе системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2$: волластонитовая керамика, портландцементы. Ликвационные явления в системе.

Система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Диаграмма состояния системы по Н. Боуэну и Дж. Грейгу (метастабильный вариант). Реализация его на практике. Диаграмма состояния по Н. А. Торопову и Ф. Я. Галахову (стабильный вариант). Минералы группы sillimanita – sillimanит, кианит, андалузит и их связь с диаграммой состояния $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Диаграмма состояния по А. С. Бережному. Процессы, протекающие в подсолидусной части системы.

Материалы на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$: муллитовые керамика и огнеупоры, муллитокорундовая электроизоляционная керамика, алюмосиликатные огнеупоры (шамотные, высокоглиноземистые и др.).

Система $ZrO_2 - SiO_2$. Соединение циркон и область его температурной стабильности. Цирконийсодержащие огнеупоры, эмали и глазури. Циркониевая керамика.

Система $TiO_2 - SiO_2$. Ликвационные явления в системе. Практическое значение.

Система $Al_2O_3 - Cr_2O_3$. Физико-химическая особенность диаграммы состояния. Материалы на основе этой системы – рубины.

1.3.5. Трехкомпонентные системы. Применение правила фаз в трехкомпонентных системах. Треугольник концентраций Гиббса и свойства линий треугольника, параллельных одной из сторон треугольника и исходящих из вершины. Пространственная и проекционная диаграмма состояния трехкомпонентной системы. Поля кристаллизации. Принципы построения путей кристаллизации. Пограничные кривые. Характеристика тройной эвтектики. Применение правила рычага в трехкомпонентных системах для определения количественного соотношения фаз при заданной температуре.

Диаграмма состояния трехкомпонентной системы без химических соединений и твердых растворов. Изотермы ликвидуса и определение температур начала и конца кристаллизации.

Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с двойным химическим соединением, плавящимся конгруэнтно. Правило соединительной прямой. Элементарные фазовые треугольники и их определение. Пути кристаллизации в системе.

Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с двойным химическим соединением, плавящимся инконгруэнтно. Типы пограничных кривых в системе. Характеристика точки двойного подъема. Построение путей кристаллизации в системе. Определение конечной точки кристаллизации.

Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с двойным химическим соединением, разлагающимся в твердом виде. Определение точки двойного опускания. Элементарные треугольники в системе. Построение путей кристаллизации в системе и определение их направления после точки двойного опускания.

Полиморфные превращения в трехкомпонентной системе.

Диаграммы состояния трехкомпонентных систем с расслоением в жидкой фазе (ликвация).

Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с образованием твердых растворов. Пространственная и проекционная диаграммы. Условное обозначение твердых растворов в тройных системах.

Построение путей кристаллизации. Нахождение конечной точки кристаллизации и определение состава остаточной жидкой фазы.

1.3.6. Диаграммы состояния специальных тройных систем.

Система $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$. Физико-химическая характеристика соединений в системе. Область наиболее легкоплавких составов и основы промышленных составов известково-натриевых силикатных стекол. Склонность стекол к кристаллизации относительно положения точек их составов на диаграмме. Способы регулирования кристаллизационной способности стекол. Пути кристаллизации в системе и построение схем фазовых превращений.

Система $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$. Физико-химическая характеристика тройных соединений в системе. Образование твердых растворов (пироксенов). Особенности строения пироксенов и их свойства. Ликвационные явления в системе. Пути кристаллизации расплавов в системе.

Материалы на основе системы $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$: доломитовые огнеупоры, магнезиальные портландцементы, магнезиальные керамические материалы, пироксеновые ситаллы.

Система $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Физико-химическая характеристика соединений в системе. Анализ температур изотерм ликвидуса. Пути кристаллизации расплавов в системе.

Материалы на основе системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$: кордиеритовая керамика и огнеупоры, ситаллы, форстеритовые, периклазовые и муллитовые огнеупоры.

Система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Физико-химическая характеристика соединений в системе. Области составов силикатных материалов. Полиморфизм анортита. Пути кристаллизации расплавов в системе.

Материалы на основе системы: глиноземистые цементы и портландцементы, анортитовая керамика, основные и кислые шлаки, стекло.

Система $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Физико-химическая характеристика соединений в системе. Образование кварцеподобных твердых растворов. Сподумен, эвкрипит и их свойства. Способы регулирования в системе значений температурного коэффициента линейного расширения. Ликвационные явления в системе.

Материалы на основе системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$: литиевые низкорасширяющиеся керамика и ситаллы, высокорасширяющиеся стеклоцементы.

Система $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Физико-химическая характеристика соединений в системе. Калиевый полевой шпат и его полиморфные

формы. Области составов фарфоровых масс. Влияние количества стеклофазы на свойства фарфора.

Материалы на основе системы $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$: бытовой, электротехнический и химический фарфор, лейцитовые стеклокристаллические материалы (металлокерамика).

1.3.7. Многокомпонентные системы. Принципы построения диаграмм состояния четырехкомпонентных систем. Методы сечений. Пограничные кривые в сечениях и обозначения пространственных объемов кристаллизации. Применимость правил построения путей кристаллизации в четырехкомпонентной системе. Анализ набора сечений с различным постоянным содержанием одного из компонентов. Способ проведения сечений через точки составов соединений.

Система $MgO - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$. Сечения системы с постоянным содержанием Al_2O_3 . Анализ изменения фазового состава и температур ликвидуса при увеличении концентрации Al_2O_3 . Сечение системы с постоянным содержанием MgO .

Материалы на основе системы $MgO - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$: корундовые, муллитовые, шпинелидные и доломитовые огнеупоры, цементы, каменное литье, базальтовые волокна и другие технические материалы.

Система $CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$. Образование в системе соединения $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (браунмиллерит). Сечения системы с постоянным содержанием браунмиллерита – одного из минералов цементного клинкера.

Материалы на основе системы $CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$: портландцементы, содержащие оксид железа.

Принципы построения сечений в пятикомпонентной и более сложных системах. Выбор компонентов с изменяющейся и неизменяющейся концентрацией. Построение сечений между сложными соединениями, образующимися в системе.

Сечение альбит – анортит – диопсид в системе $Na_2O - MgO - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$. Образование твердых растворов – плагиоклазов. Построение путей кристаллизации в системе и нахождение состава остаточной жидкой фазы.

Применение диаграмм состояния систем при разработке составов силикатных материалов: керамика, вяжущие материалы, стекла, синтальлы.

1.4. Силикаты в различных агрегатных состояниях

1.4.1. Кристаллическое состояние силикатов. Кристаллохимические принципы строения кристаллических веществ. Ионные кристаллы. Ионные радиусы катионов и их координационные числа. Схемы координационных структур различной степени устойчивости. Пределы отношений ионных радиусов для различных координационных чисел.

Общие понятия о силикатах. Основные структурные единицы в силикатах и их строение. Тип химической связи Si – O и ее прочность. Понятие о кремнекислородных радикалах и изоморфные замещения в них. Написание химических и структурных формул силикатов.

Классификация структур кристаллических силикатов. Характеристика отдельных типов структур. Островные силикаты – орто- и диортосиликаты. Силикаты с комплексами тетраэдров конечных размеров (кольцевые). Силикаты с кремнекислородными бесконечными одномерными мотивами (цепочечные и ленточные). Силикаты с двумерными слоями (слоистые структуры). Силикаты с трехмерным непрерывным каркасом. Особенности строения силикатов с крупными катионами.

Твердые растворы и их типы. Условия образования твердых растворов замещения.

1.4.2. Силикаты в стеклообразном состоянии. Особенности стеклообразного состояния. Графическая зависимость свойств стеклообразных веществ от температуры. Условия стеклообразования для оксидов – кристаллохимические (Захариасен) и энергетические (Сан, Роусон). Скорость охлаждения как фактор, определяющий стеклообразующую способность. Кинетика стеклообразования.

Строение силикатных стекол. Теория непрерывной беспорядочной структурной сетки Захариасена – Уоррена. Строение сложных стекол. Степень связности структурной сетки и положение ионов-модификаторов в ней. Координационный принцип расположения ионов в структурной сетке стекла.

1.4.3. Силикаты в расплавленном состоянии. Особенности жидкого состояния. Изменение структуры расплавов с температурой. Релаксационные процессы в силикатных расплавах.

Структурные комплексы в расплавах силикатов. Факторы, определяющие размеры кремнекислородных комплексов. Причины расслаивания в расплавах. Влияние температуры расплава на устойчивость кремнекислородных комплексов. Роль расплавов в производстве силикатных материалов.

1.4.4. Силикаты в высокодисперсном состоянии. Характеристика и методы получения коллоидных систем. Классификация дисперсных систем по размеру частиц. Естественные и искусственные коллоиды в силикатных системах. Гидрозоли кремнезема. Подразделение коллоидных форм кремнезема.

Коллоидно-химические явления в системах «глина – вода» и при твердении вяжущих. Коллоидно-химические процессы в фотохромных и светочувствительных стеклах.

Золь-гель процессы в силикатных технологиях. Получение золя при гидролизе и поликонденсации кремниевых кислот. Получение золя из кремнийорганических соединений. Структурирование геля. Получение ксерогеля.

1.5. Механизм и последовательность реакций в твердом состоянии

1.5.1. Твердофазовые процессы. Твердофазовые реакции и их классификация. Диффузия при реакциях в твердом состоянии. Кинетика реакций в твердом состоянии. Влияние отдельных факторов на скорость твердофазовых реакций: дисперсность, температура, газовая и жидкая фазы, активное состояние компонентов.

1.5.2. Механизм реакций в смесях твердых веществ. «Элементарные» процессы при нагревании. Закономерность протекания реакций по Тамману и Хедвалу. Механизм протекания твердофазовых реакций по Вагнеру. Механизм химического взаимодействия.

1.5.3. Последовательность химических реакций при твердофазовом взаимодействии. Ступенчатое протекание процесса. Первичная кристаллическая фаза и образование конечного продукта. Примеры протекания твердофазовых превращений в системах $R_2O - SiO_2$ и $RO - SiO_2$.

1.5.4. Спекание и рекристаллизация. Сущность и общая характеристика процесса спекания. Спекание в твердой фазе. Спекание в присутствии жидкой фазы. Спекание за счет процесса испарение – конденсация. Спекание за счет пластической деформации зерен. Реакционное спекание. Факторы, влияющие на процесс спекания.

Процесс рекристаллизации. Характеристика границ зерен в твердом теле. Первичная и вторичная рекристаллизация. Определение скорости роста зерен. Практическое значение процессов рекристаллизации в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов.

2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ

2.1. Двухкомпонентные системы

Пример 2.1.1. В системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ составить схему фазовых превращений при охлаждении расплава, точка состава которого располагается между соединениями $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (диаграмма приведена на рис. 2.1).

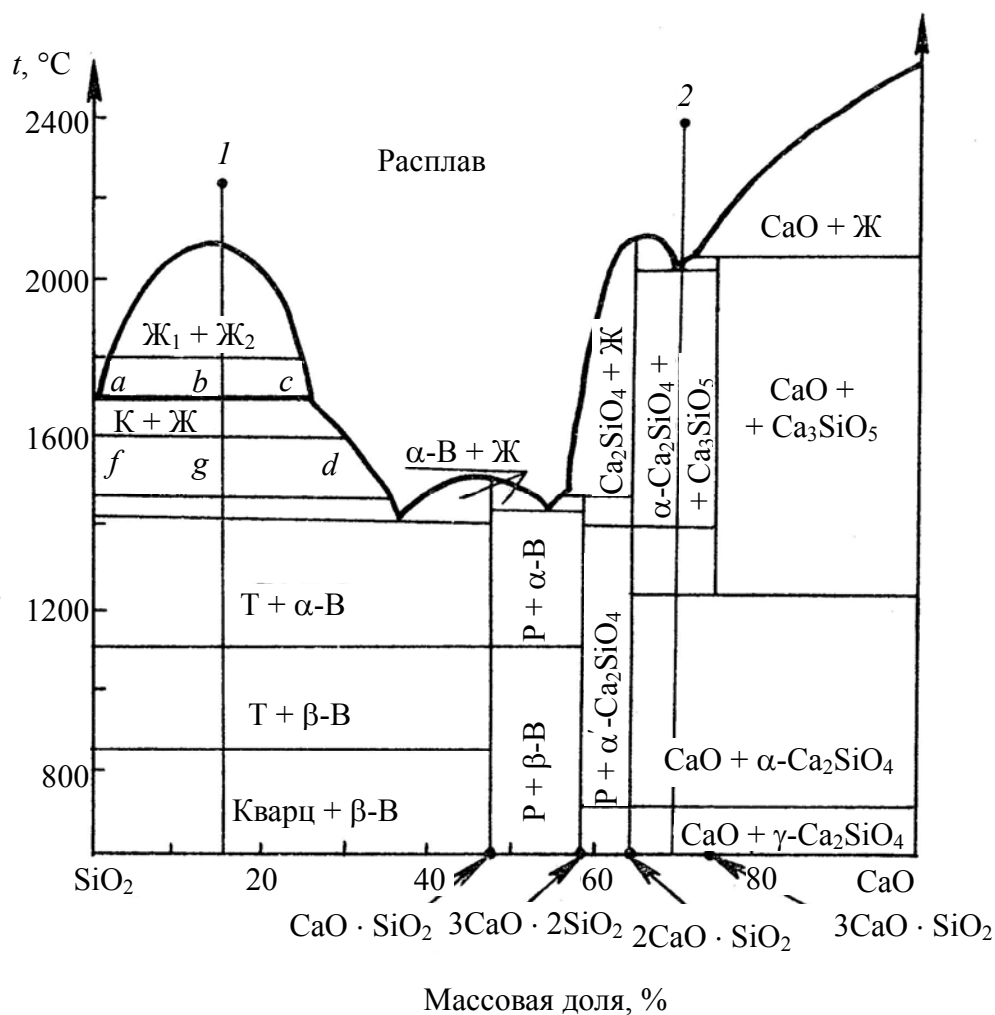
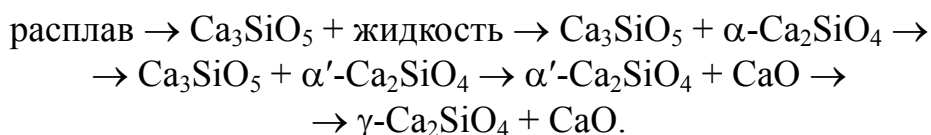


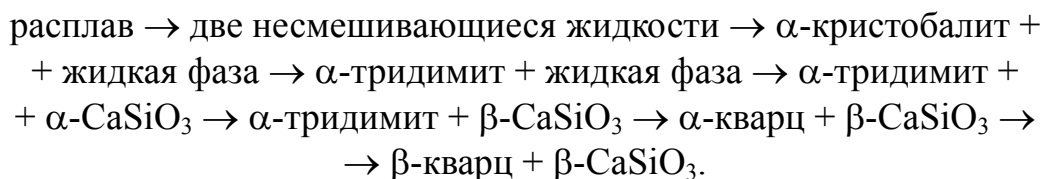
Рис. 2.1. Диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2$

Решение. Возьмем фигуративную точку 2, соответствующую составу 70% CaO и 30% SiO₂, расположенную в указанной области. При достижении кривой ликвидуса при охлаждении такого расплава начнут выделяться кристаллы соединения 3CaO · SiO₂ (Ca₃SiO₅) в присутствии остаточной жидкой фазы (между точками эвтектики и перитектики). Далее по достижении линии солидуса жидкая фаза исчезает и в равновесии будут находиться две твердые фазы – 2CaO · SiO₂ в виде α-формы и 3CaO · SiO₂. При температуре 1440°C имеется линия полиморфного превращения соединения Ca₂SiO₄ из α-формы в α'-форму. При 1250°C соединение Ca₃SiO₅ разлагается с образованием Ca₂SiO₄ и CaO, поэтому ниже 1250°C в равновесии будут фазы α'-2CaO · SiO₂ и CaO. При дальнейшем охлаждении при 650°C α'-2CaO · SiO₂ переходит в γ-форму. Следовательно, общая схема фазовых превращений будет иметь вид:



Пример 2.1.2. Показать схему фазовых превращений при охлаждении для смеси 15% CaO и 85% SiO₂ (точка 1 на рис. 2.1).

Решение. Химический состав смеси относится к области составов, для которых характерно явление стабильной ликвации, т. е. расслоение в жидкой фазе. Берем фигуративную точку заданной смеси в области однофазного состояния расплава. При охлаждении до линии купола ликвации начнется распад однофазного расплава на две несмешивающиеся жидкости. Затем на линии ликвидуса (1698°C) появляются кристаллы α-кристобалита в равновесии с жидкостью. При 1470°C произойдет полиморфное превращение кристобалита в тридимит. Далее при температуре 1435°C жидкая фаза полностью исчезнет с образованием кристаллов α-тридимита и псевдоволластонита α-CaSiO₃. При 1125°C произойдет переход α-CaSiO₃ в β-форму, а при 870°C – α-тридимита в α-кварц. Прекратятся фазовые превращения при 573°C переходом α-кварца в β-кварц. Полная схема фазовых превращений следующая:



Пример 2.1.3. Найти соотношение между фазами, образовавшимися при охлаждении расплава состава 15% CaO и 85% SiO₂ до температур 1800, 1600°C и при полной кристаллизации.

Решение. По схеме фазовых превращений при 1800°C в системе образуются две несмешивающиеся жидкости. Составы их при охлаждении скользят вдоль правой и левой сторон купола ликвации (см. рис. 2.1 на с. 15). Поэтому при 1800°C составы образовавшихся фаз соответствуют точкам пересечения конноды 1800°C со сторонами купола ликвации. Опустив перпендикуляры от точек пересечения на линию концентраций, можно определить химический состав образовавшихся жидких фаз. Количество их находим по правилу рычага, измерив линейкой отрезки от точки заданного состава до точек полученных фаз, т. е. отрезки *ab* и *bc*.

Записываем соотношение по правилу рычага:

$$\frac{\text{жидкость } a}{\text{жидкость } c} = \frac{bc}{ab} = \frac{10}{15},$$

отсюда количество жидкости *a* = (10 / (10 + 15)) · 100% = 40% и жидкости *c* = (15 / (10 + 15)) · 100% = 60%.

При 1600°C в равновесии находятся кристобалит и остаточная жидкая фаза, состав которой определяется точкой пересечения конноды 1600°C и линии ликвидуса, т. е. точкой *d*. Таким образом, по правилу рычага

$$\frac{\text{кристобалит}}{\text{жидкая фаза}} = \frac{gd}{gf} = \frac{17}{17},$$

количество кристобалита = (17 / (17 + 17)) · 100% = 50%, следовательно, количество жидкой фазы составляет 50%.

При полной кристаллизации после завершения всех фазовых превращений смесь будет состоять из двух фаз: β-кварца SiO₂ и волластонита CaSiO₃. На линии концентраций берем отрезки от заданного состава до составов полученных фаз, т. е. SiO₂ и CaSiO₃ (можно использовать процентную градуировку), составляем следующее уравнение:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{CaSiO}_3} = \frac{\text{отрезок до CaSiO}_3}{\text{отрезок до SiO}_2} = \frac{33,2}{15}.$$

Отсюда количество кристаллов кварца в конечной смеси достигает (33,2 / (15 + 33,2)) · 100% = 57%, а CaSiO₃ – 43%.

Пример 2.1.4. В системе CaO – SiO₂ определить аналитически состав исходной смеси, если известно, что при 1500°C она образует 40% жидкой фазы состава 33% CaO и 67% SiO₂.

Решение. Согласно диаграмме состояния, жидкая фаза состава 33% CaO и 67% SiO₂ может находиться в равновесии только с кристаллами кристобалита SiO₂. Следовательно, при кристаллизации исходной смеси в состав первых кристаллов входит только один компонент. Используем для решения формулу

$$X = \frac{px}{100},$$

где X – содержание CaO, т. е. невыпадающего компонента в исходной смеси; p – количество расплава; x – содержание CaO в остаточной жидкой фазе.

Подставляем известные данные:

$$X = \frac{33 \cdot 40}{100} = 13,2\% \text{ CaO.}$$

Следовательно, состав исходной смеси соответствует 13,2% CaO и 86,8% SiO₂.

2.2. Трехкомпонентные системы

Пример 2.2.1. Построить путь кристаллизации составов a и b (рис. 2.2), проектирующихся в поле кристаллизации анортита и волластонита (область кислых шлаков и шлакоситаллов).

Решение. Точка a лежит между изотермами 1400 и 1500°C, следовательно, кристаллизация расплава при охлаждении начинается при температуре примерно 1450°C с выделением анортита в качестве первичной кристаллической фазы.

Для построения пути кристаллизации состава a соединяем точку a с точкой состава анортита CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂ и продолжаем в направлении анортит – точка a до пересечения с пограничной кривой между анортитом и волластонитом CaO · SiO₂, т. е. вторичной кристаллической фазой будет волластонит.

Следует обратить внимание на нахождение направления следования пути кристаллизации вдоль пограничной кривой между анортитом и волластонитом (вверх или вниз). На ней имеется температурный максимум.

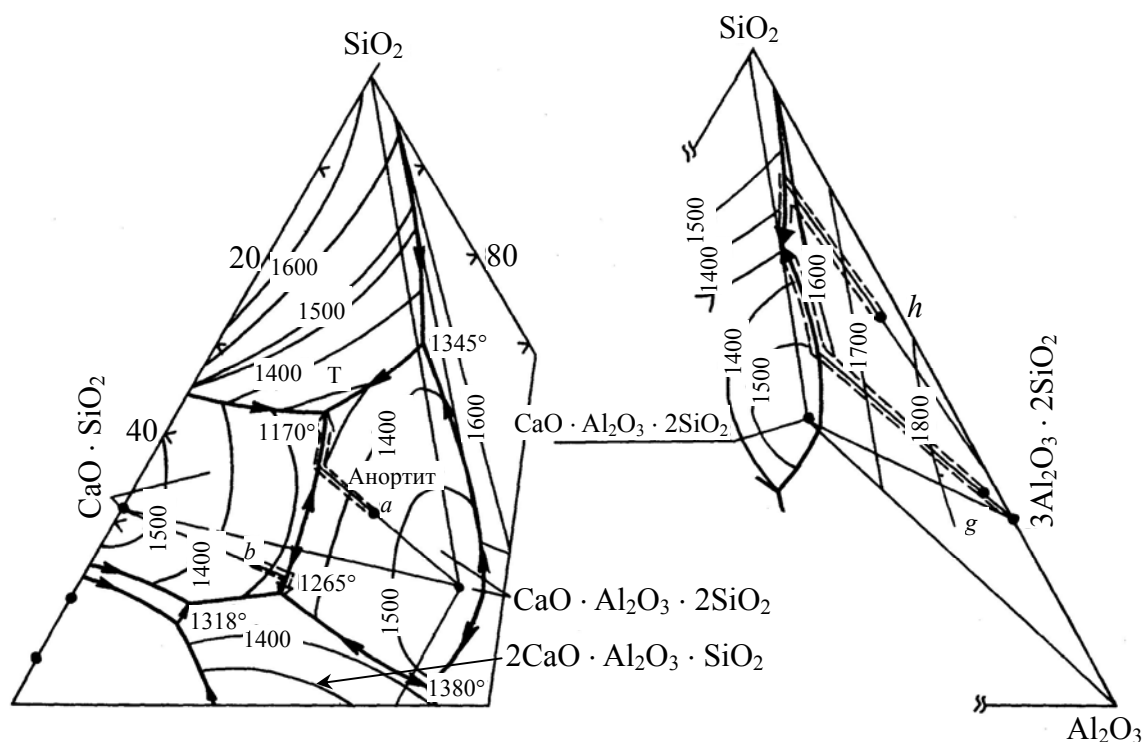


Рис. 2.2. Диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Находим температурный максимум как точку пересечения соединительной прямой анортит – волластонит и пограничной кривой. В нашем случае путь кристаллизации вышел на пограничную кривую правее (или выше) температурного максимума, далее путь кристаллизации продолжается вдоль пограничной кривой в сторону тройной эвтектики между соединениями $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и тридимитом SiO_2 . В этой эвтектике путь кристаллизации закончится при температуре 1170°C . Таким образом, температурный интервал кристаллизации расплава a – от 1450 до 1170°C , а конечные кристаллические фазы – анортит, волластонит и тридимит.

Схема фазовых превращений расплава a :

расплав \rightarrow анортит + остаточная жидкая фаза \rightarrow
 \rightarrow анортит + волластонит + жидкая фаза \rightarrow
 \rightarrow анортит + волластонит + тридимит.

Путь кристаллизации состава b пройдет из точки состава волластонита (первичная кристаллическая фаза) через точку b в сторону пограничной кривой между $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. На пограничной кривой выделяется вторая кристаллическая фаза – анортит. Далее путь кристаллизации проследует вниз по пограничной

кривой (температурный максимум лежит выше) к эвтектике между соединениями $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (1265°C).

Пример 2.2.2. Определить конечные кристаллические фазы, образующиеся при охлаждении расплавов g и h (муллитовый огнеупор) (рис. 2.2).

Решение. Оба состава лежат в поле кристаллизации муллита, следовательно, первичной кристаллической фазой будет муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Соединяем заданные точки с составом муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и продолжаем полученные линии до пограничных кривых. Для состава g второй кристаллической фазой является анортит $1 : 1 : 2$. Путь кристаллизации проследует по пограничной кривой между анортитом и муллитом вверх к точке эвтектики, так как температурный максимум на пограничной кривой муллит – анортит лежит ниже точки пересечения с ней пути кристаллизации (для нахождения t_{max} проводим соединительную прямую муллит – анортит до пересечения с пограничной кривой).

Кристаллизация состава g закончится в точке эвтектики с выделением муллита, анортита и тридимита SiO_2 .

Для состава h вторичной кристаллической фазой будут кристаллы SiO_2 , а путь кристаллизации также закончится в той же точке эвтектики.

Хотя конечные кристаллические фазы для обоих составов одинаковы, однако соотношение между ними существенно различается, поэтому и свойства огнеупоров также различны.

Рассмотрим примеры расчета количественного состава фаз в трехкомпонентных системах.

Пример 2.2.3. Найти соотношение между равновесными фазами при охлаждении исходного расплава (точка m на рис. 2.3) до температуры, определяемой изотермами t_2 , t_3 , и к моменту прихода в точку эвтектики E .

Решение. Точка m находится в поле кристаллизации фазы A , кристаллы которой выделяются в качестве первичных при охлаждении расплава. Путь кристаллизации пойдет по продолжению прямой, проходящей через точку составов фазы A и исходного расплава m до пересечения с пограничной кривой E_3E . При этом изотерма t_2 пересекается в точке h , соответствующей составу остаточной жидкой фазы при температуре t_2 .

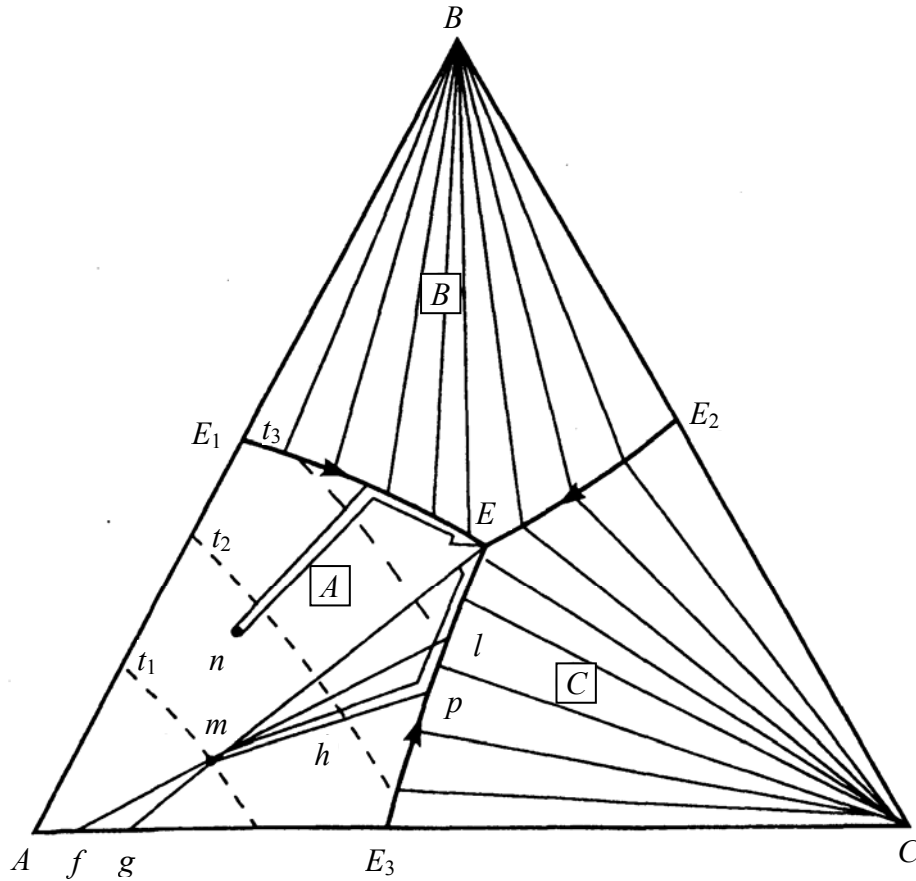


Рис. 2.3. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с эвтектикой

Таким образом, исходный расплав состава m при температуре t_2 распался на две фазы: твердую A и жидкую состава h . Точки составов всех трех указанных фаз лежат на одной прямой Ah , а количественное соотношение между равновесными фазами в соответствии с правилом рычага выразится следующими соотношениями:

$$\frac{X_A}{X_{\text{ж.ф}}} = \frac{mh}{mA},$$

$$X_A = \frac{mh}{Ah} 100\%,$$

$$X_{\text{ж.ф}} = \frac{mh}{Ah} 100\%,$$

где X_A и $X_{\text{ж.ф}}$ — соответственно содержание твердой фазы (кристаллов A) и остаточного расплава h , образовавшихся при температуре t_2 из исходного расплава m .

При температуре t_3 состав остаточной жидкой фазы определится точкой l пересечения пути кристаллизации с изотермой t_3 . В равновесии с жидкой фазой в этот момент находятся кристаллы двух твердых фаз – A и C . Суммарный состав твердой фазы, выделившейся к настоящему моменту, определится точкой f , которая лежит на пересечении соединительной прямой AC и продолжения прямой, соединяющей точки l и m . Содержание равновесных твердой и жидкой фаз находится по правилу рычага:

$$\frac{X_{\text{тв.ф}}}{X_{\text{ж.ф}}} = \frac{ml}{fm},$$

$$X_{\text{тв.ф}} = \frac{ml}{fl} 100\%,$$

$$X_{\text{ж.ф}} = \frac{mf}{fl} 100\%,$$

где $X_{\text{тв.ф}}$ и $X_{\text{ж.ф}}$ – соответственно количество равновесных твердой ($A + C$) и жидкой (состав l) фаз при температуре t_3 .

В свою очередь, твердая фаза состоит из кристаллических фаз A и C . Точка f делит линию AC на отрезки fA и fC , обратное соотношение между которыми пропорционально доле каждой из фаз: $X_A / X_C = fC / Af$. Следовательно,

$$X_A = \frac{Cf}{AC} (100 - X_{\text{ж.ф}}),$$

$$X_C = \frac{Af}{AC} (100 - X_{\text{ж.ф}}).$$

Аналогично определяются количественные соотношения между равновесными фазами в момент прихода пути кристаллизации в тройную точку системы (см. рис. 2.3 на с. 21) до начала выделения эвтектики или появления третьей твердой фазы.

При этом суммарный состав выделившихся кристаллов в ходе охлаждения расплава m определится точкой g , а фазовые соотношения – системой уравнений:

$$X_{\text{ж.ф}} = \frac{mg}{gE} 100\%,$$

$$X_A = \frac{gC}{AC} (100 - X_{\text{ж.ф}}),$$

$$X_C = \frac{gA}{AC} (100 - X_{\text{ж.ф}}).$$

3. КОНТРОЛЬНЫЕ РАБОТЫ

3.1. Контрольная работа № 1

3.1.1. Контрольные вопросы

1. Основные понятия фазовых равновесий: система, фаза, компонент, параметры системы, степени свободы. Характеристика равновесного состояния системы.
2. Правило Гиббса и его применение для анализа фазовых равновесий.
3. Общее понятие о диаграммах состояния. Методы построения диаграмм состояния.
4. Однокомпонентные системы с энантиотропным превращением. Инвариантные точки в системе. Последовательность фазовых переходов при нагревании и охлаждении.
5. Однокомпонентные системы с монотропным превращением. Последовательность фазовых переходов при нагревании и охлаждении.
6. Кремнезем и его полиморфные формы. Модификации первого и второго порядка. Диаграмма Феннера.
7. Температурные области устойчивости модификаций кремнезема. Метастабильные состояния полиморфных форм кремнезема.
8. Свойства и строение кварца. Природные разновидности кварца.
9. Свойства и строение тридимита и кристобалита. Метакристобалит.
10. Модификации кремнезема, полученные при повышенном давлении, их свойства и строение.
11. Искусственные модификации кремнезема: китит, коэзит, стишовит, кремнезем W. Условия их получения и свойства.
12. Глинозем и его полиморфные формы. Технический глинозем. Технические материалы на основе глинозема.
13. Двухкомпонентные системы с эвтектикой. Закон Рауля – Гоффа.
14. Правило рычага в двухкомпонентной системе и его применение для определения количественного соотношения фаз. Аналитические расчеты.

15. Двухкомпонентные системы с конгруэнтным и инконгруэнтным химическими соединениями в системе.

16. Двухкомпонентные системы с ликвацией. Понятие о стабильной и метастабильной ликвации.

17. Термодинамические основы ликвационных явлений. Механизмы фазового разделения – спинодальный и бинодальный. Формы проявления ликвации.

18. Двухкомпонентные системы с твердыми растворами – с неограниченной и ограниченной растворимостью в твердом состоянии. Определение составов равновесных фаз.

19. Система $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, ее общая характеристика. Варианты диаграммы состояния системы. Натриевое растворимое стекло.

20. Система $\text{MgO} - \text{SiO}_2$, ее общая характеристика. Полиморфные превращения в системе. Технические материалы на основе системы.

21. Система $\text{CaO} - \text{SiO}_2$. Практическое значение соединений системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2$. Алит и белит, их значение в производстве портландцементов.

22. Система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ по Боуэну и Грейгу, Торопову и Галахову. Материалы на основе муллита.

23. Система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ по Бережному. Характеристика фазовых превращений в системе.

24. Система $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$. Технические материалы на основе системы.

25. Пространственная и проекционная диаграммы состояния трехкомпонентной системы. Понятие о полях кристаллизации и пограничных кривых.

26. Построение путей кристаллизации в трехкомпонентной системе. Определение температурного интервала кристаллизации.

27. Применение правила рычага в трехкомпонентной системе для определения количественного соотношения фаз в любой момент кристаллизации.

28. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с двойным соединением, плавящимся конгруэнтно. Пути кристаллизации в системе. Понятие об элементарных фазовых треугольниках.

29. Трехкомпонентная система с двойным химическим соединением, плавящимся инконгруэнтно. Пути кристаллизации в системе. Типы пограничных кривых.

30. Правило соединительной прямой в тройной системе и его применение.

31. Трехкомпонентная система с двойным соединением, разлагающимся в твердом виде. Типы тройных точек в системе.

32. Трехкомпонентные системы с ликвацией в частных системах. Конноды в области ликвации.

33. Трехкомпонентная система с тройным соединением, плавящимся конгруэнтно. Пути кристаллизации в системе.

34. Трехкомпонентная система с тройным соединением, плавящимся инконгруэнтно. Пути кристаллизации в системе.

35. Трехкомпонентная система с твердыми растворами. Нахождение точек конца кристаллизации.

36. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$, ее общая характеристика. Область составов промышленных стекол.

37. Диаграмма состояния системы $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$. Тройные соединения в системе и твердые растворы (пироксены). Технические материалы на основе системы.

38. Диаграмма состояния системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Тройные соединения в системе. Кордиерит и его свойства. Технические материалы на основе системы.

39. Диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Тройные соединения в системе и их термическое расширение. Получение керамики и ситаллов на основе системы.

40. Многокомпонентные системы. Принципы построения диаграмм состояния четырехкомпонентных систем. Метод сечений.

3.1.2. Контрольные задачи

1. Установить процентное содержание жидкой фазы, выделившейся при нагревании смеси состава 42% CaO и 58% SiO_2 до температуры 1430°C.

2. В системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ определить состав и количество фаз при температуре 1800°C для смеси 70% CaO и 30% SiO_2 .

3. Для системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ по заданному составу расплава – 25% CaO и 75% SiO_2 и его содержанию в количестве 55% установить состав исходной смеси и температуру, при которой она находится.

4. На диаграмме $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ определить температуру, до которой нагрета смесь состава 5% SiO_2 и 95% Al_2O_3 , если при этом образовалось 45% расплава.

5. Исходный состав расплава 40 и 60% охлажден до комнатной температуры. Установить фазовый состав смеси в процентах.

6. Какое количество SiO_2 надо добавить к чистому муллиту $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, чтобы смесь полностью расплавилась при 1700°C?

7. В системе $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ какое количество жидкой фазы образуется при нагреве смеси 10% SiO_2 и 90% ZrO_2 до температуры 1676°C ?

8. Какой состав исходной смеси необходимо взять в системе $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$, чтобы фазовый состав продуктов кристаллизации соответствовал 40% ZrO_2 и 60% ZrSiO_4 ?

9. Определить, на сколько градусов понизится температура плавления форстерита $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, если к его составу добавить 50% SiO_2 .

10. Расплав состава 30% MgO и 70% SiO_2 охлажден до 1700°C . Установить количество и состав фаз при этой температуре.

11. Определить состав исходной смеси для получения муллитокорундового огнеупора, отвечающего фазовому составу – 15% корунда и 75% муллита (система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ по Боуэну и Грейгу).

12. На сколько увеличится количество жидкой фазы в огнеупоре состава – 85% муллита и 18% кварца при нагревании его от 1600 до 1700°C (система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ по Боуэну и Грейгу)?

13. Рассчитать процентный состав смеси из SiO_2 и Na_2CO_3 для получения растворимого стекла состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$. Определить его температуру плавления.

14. Установить фазовый состав продуктов полной кристаллизации при охлаждении расплава, содержащего 60% SiO_2 и 40% MgO . Определить температурный интервал кристаллизации.

15. Построить схему фазовых превращений при охлаждении расплава, содержащего 45% SiO_2 и 55% MgO .

16. Рассчитать состав исходной смеси для получения цемента, содержащего 60% алита и 40% белита.

17. Построить теоретическую схему фазовых превращений для расплава Ca_3SiO_5 .

18. Построить схему фазовых превращений при охлаждении расплава, содержащего 20% SiO_2 и 80% ZrO_2 . Определить процентный фазовый состав при полном охлаждении.

19. Установить составы жидких и твердых фаз при температурах 2100 и 2200°C для смеси состава 40% Al_2O_3 и 60% Cr_2O_3 .

20. Как изменится фазовый состав продуктов кристаллизации (в процентах) при изменении содержания Al_2O_3 от 40 до 60% в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$?

21. Построить пути кристаллизации для составов:

35% K_2O ,	5% Al_2O_3 ,	60% SiO_2 ;
5% K_2O ,	10% Al_2O_3 ,	85% SiO_2 .

22. Смесь состоит из 70% ортоклаза $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ и 30% $K_2O \cdot SiO_2$. Определить количество расплава, образующегося при нагревании смеси до $1100^\circ C$.

23. Исходная смесь состава 40% CaO , 5% Al_2O_3 и 55% SiO_2 нагрета до температуры $1350^\circ C$. Установить состав фаз и их количественное соотношение при этой температуре.

24. Построить пути кристаллизации для следующих составов:

10% CaO ,	40% Al_2O_3 ,	50% SiO_2 ;
60% CaO ,	5% Al_2O_3 ,	35% SiO_2 .

25. Определить, до какой температуры нагрета смесь состава 5% CaO , 5% Al_2O_3 и 90% SiO_2 , если при этой температуре образовалось 40% расплава.

26. Смесь состоит из 15% MgO , 20% CaO и 65% SiO_2 . Найти температуру начала и конца кристаллизации расплава этой смеси.

27. Для форстеритового огнеупора состава 57% MgO и 43% SiO_2 определить количество и состав расплава при $1700^\circ C$, если заменить 5% MgO и 5% Al_2O_3 (система $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$).

28. Смесь содержит 90% шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$ и 10% SiO_2 . Рассчитать количество расплава при нагревании до температуры $1800^\circ C$.

29. Построить пути кристаллизации для расплавов состава:

10% MgO ,	10% Al_2O_3 ,	80% SiO_2 ;
10% MgO ,	60% Al_2O_3 ,	30% SiO_2 .

30. Смесь состава 10% Na_2O , 10% CaO и 80% SiO_2 нагрета до температуры $1300^\circ C$. Установить фазовый состав при этой температуре.

31. Состав стекла содержит 75% SiO_2 , 10% CaO и 15% Na_2O . Построить схему фазовых превращений (при охлаждении от температуры плавления).

32. Определить конечную температуру затвердевания расплава, полученного при плавлении смеси 90% диопсида и 10% волластонита в системе $MgO - CaO - SiO_2$.

33. Установить по диаграмме состояния $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ состав исходной смеси для получения ситалла, содержащего 90% сподумена и 10% эвкриптита.

34. Определить состав смеси для получения шпинелидного огнеупора, имеющего следующий фазовый состав: 80% шпинели и 20% муллита.

35. Установить температуру конца кристаллизации для расплава, полученного из смеси, которая содержит 60% шпинели ($MgO \cdot Al_2O_3$) и 40% форстерита ($2MgO \cdot SiO_2$).

36. Описать путь кристаллизации при охлаждении расплава, содержащего 60% SiO_2 , 20% Al_2O_3 и 20% MgO .

37. Форстеритовый огнеупор состава 55% MgO , 40% SiO_2 и 5% Al_2O_3 нагрет до температуры 1700°C. Какое количество жидкой фазы в нем появится?

38. Определить состав исходного расплава, температуру начала и конца кристаллизации, если известно, что в составе сителла, полученного на его основе, содержится 30% меллита и 20% стеклофазы.

39. Описать путь кристаллизации расплава, содержащего 10% MgO , 87% SiO_2 и 3% Al_2O_3 . Установить состав фаз при температуре 1350°C.

40. Определить температуру начала плавления твердой смеси, содержащей 80% муллита и 20% сапфирина в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

3.2. Контрольная работа № 2

1. Классификация тугоплавких неметаллических и силикатных материалов.

2. Типы химических связей. Энергия связи. Влияние типа химических связей на свойства материалов. Классификация кристаллов.

3. Классификация твердых материалов. Кристаллические и аморфные твердые тела, их общая характеристика, особенности строения и свойства.

4. Строение кристаллических твердых тел. Типы химической связи, энергия связи. Классификация кристаллов по типу химической связи.

5. Дефекты кристаллической решетки, их классификация. Точечные дефекты кристаллической решетки (тепловые, радиационные и стехиометрические), термодинамические аспекты их образования.

6. Линейные дефекты в кристаллах. Схема их образования. Влияние дислокации на свойства кристаллов. Пути повышения прочности кристаллов.

7. Поверхностные и объемные дефекты. Механизмы образования пор и трещин.

8. Диффузионная подвижность дефектов и перенос вещества. Механизмы диффузии и самодиффузии.

9. Структура аморфных твердых тел. Стеклообразное состояние вещества.

10. Поверхностные явления на границах раздела фаз. Поверхностное натяжение и поверхностная энергия.

11. Поверхностные явления, связанные с уменьшением общей поверхности: капиллярные явления, коалесценция, спекание, рекристаллизация, плавление.

12. Механические свойства твердых тел, напряжение и деформационное состояние. Диаграмма деформации.

13. Упругие свойства твердых тел, закон Гука. Модуль упругости и коэффициент Пуассона. Особенности упругого состояния анизотропных тел.

14. Пластическая деформация и вязкое разрушение твердых тел. Теоретическая и реальная прочность материалов.

15. Хрупкое разрушение твердых материалов. Теория Гриффитса. Теория Вейбулла.

16. Твердость. Методы определения твердости.

17. Термические напряжения в материалах, причины их возникновения, критерии термостойкости. Методы повышения термостойкости материалов.

18. Термомеханические напряжения в материалах, влияние постоянной и переменной нагрузки, явление крипа.

19. Теплоемкость твердых тел. Закон Дюлонга – Пти. Теории теплоемкости Дебая и Эйнштейна. Температурная зависимость теплоемкости твердых тел.

20. Теплопроводность твердых материалов. Механизм переноса теплоты. Температурная зависимость теплопроводности. Температуропроводность твердых тел.

21. Тепловое расширение материалов, причины возникновения. Температурный коэффициент линейного расширения.

22. Зонная теория. Металлы, полупроводники и диэлектрики в свете зонной теории.

23. Электропроводность твердых материалов, их классификация по величине электропроводности. Электропроводность металлов и полупроводников.

24. Электропроводность диэлектриков. Механизмы поляризации диэлектриков. Диэлектрическая проницаемость. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты переменного поля.

25. Диэлектрические потери и механизмы диэлектрических потерь. Тангенс угла диэлектрических потерь. Электрическая прочность.

26. Сверхпроводимость материалов. Теории сверхпроводимости. Теория Бардина – Купера – Шриффера (БКШ). Сверхпроводники первого и второго рода. Новые сверхпроводящие материалы.

27. Основные положения теории магнетизма, магнитная восприимчивость, магнитная проницаемость. Классификация веществ по магнитным свойствам.

28. Ферро- и ферримагнетики. Доменная структура, магнитная анизотропия, магнитострикция, температура Кюри, влияние внешнего магнитного поля, гистерезис, магнитные потери.

29. Ферриты и их магнитные свойства. Намагничивание различных типов веществ. Магнитомягкие и магнитожесткие материалы.

30. Оптические свойства тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Виды взаимодействия с веществом. Закон Ламберта – Бугера – Бера.

31. Показатель преломления и дисперсия.

32. Поглощение и рассеяние света в веществе. Факторы, определяющие прозрачность.

33. Отражение света веществом, пути его регулирования. Зеркальное и диффузное отражение.

34. Теория цветности твердых веществ.

35. Кристаллохимические принципы строения кристаллических веществ. Ионные кристаллы. Ионные радиусы катионов и их координационные числа.

36. Схемы координационных структур различной степени устойчивости. Пределы отношений ионных радиусов катионов и анионов для различных координационных чисел.

37. Общие понятия о силикатах. Основные структурные единицы в силикатах и их строение. Тип химической связи Si – O и ее прочность.

38. Понятие о кремнекислородных радикалах. Изоморфные замещения в них. Химические и структурные формулы силикатов.

39. Классификация структур кристаллических силикатов. Характеристика отдельных типов структур.

40. Особенности строения силикатов с крупными катионами.

41. Твердые растворы и их типы. Схемы их образования. Условия образования твердых растворов замещения.

42. Особенности стеклообразного состояния. Графическая зависимость свойств стеклообразных веществ от температуры. Интервал стеклования.

43. Условия стеклообразования для оксидов – кристаллохимические (Захариасен) и энергетические (Сан, Роусон).

44. Кинетика стеклообразования. Понятие о стандартной скорости охлаждения.

45. Строение силикатных стекол. Теория непрерывной беспорядочной сетки Захариасена – Уоррена. Кристаллохимические критерии стеклообразования для оксидов.

46. Строение оксидных стекол сложного состава. Степень связности структурной сетки и ее оценка. Координационный принцип расположения ионов в структурной сетке стекла.

47. Особенности жидкого состояния – расплавов. Зависимость структуры расплавов от температуры. Релаксационные процессы в силикатных расплавах.

48. Структурные комплексы в расплавах силикатов. Факторы, определяющие размеры структурных кремнекислородных комплексов.

49. Причины расслаивания (ликвации) в силикатных расплавах. Принципы регулирования явлений ликвации в силикатных системах.

50. Твердофазовые реакции и их классификация. Диффузия при реакциях в твердом состоянии. Кинетика реакций.

51. Механизм реакций в смесях твердых веществ. Закономерности протекания реакций. Механизм химического взаимодействия.

52. Последовательность реакций при твердофазовом взаимодействии. Первичная кристаллическая фаза в системах $R_2O - SiO_2$ и $RO - SiO_2$. Образование конечного продукта.

53. Сущность и общая характеристика процессов спекания. Спекание в присутствии жидкой фазы. Факторы, влияющие на процесс жидкофазного спекания.

54. Спекание в твердой фазе, его механизмы. Факторы, влияющие на процесс твердофазного спекания.

55. Реакционное спекание. Спекание под давлением.

56. Процессы кристаллизации. Характеристика границ зерен в твердом теле. Первичная и вторичная рекристаллизация. Определение скорости роста зерен.

57. Силикаты в высокодисперсном состоянии. Характеристика и методы получения коллоидных систем. Классификация дисперсных систем по размеру частиц. Естественные и искусственные коллоиды в силикатных системах.

58. Гидрозоли кремнезема. Подразделение коллоидных форм кремнезема.

59. Коллоидно-химические явления в системах «глина – вода» и при твердении вяжущих.

60. Золь-гель процессы в силикатных технологиях. Получение золя при гидролизе и поликонденсации кремниевых кислот. Получение золя из кремнийорганических соединений.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П.1

Задания для контрольной работы № 1

Предпоследняя цифра номера зачетной книжки	Последняя цифра номера зачетной книжки студента									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0
	<div>Номера вопросов</div> <div>Номера задач</div>									
0	<u>1, 11</u> 18, 32	<u>1, 21</u> 8, 22	<u>1, 31</u> 14, 38	<u>1, 40</u> 4, 28	<u>11, 21</u> 6, 40	<u>11, 31</u> 14, 27	<u>21, 31</u> 30, 40	<u>1, 15</u> 10, 40	<u>11, 25</u> 10, 30	<u>1, 35</u> 10, 20
1	<u>2, 12</u> 17, 31	<u>2, 22</u> 7, 21	<u>2, 32</u> 13, 37	<u>2, 39</u> 3, 27	<u>12, 22</u> 5, 39	<u>12, 32</u> 13, 28	<u>22, 32</u> 29, 39	<u>2, 16</u> 9, 39	<u>12, 26</u> 9, 29	<u>2, 36</u> 9, 19
2	<u>3, 13</u> 16, 30	<u>3, 23</u> 6, 20	<u>3, 53</u> 12, 36	<u>3, 38</u> 2, 26	<u>13, 23</u> 4, 39	<u>13, 33</u> 12, 29	<u>23, 33</u> 28, 38	<u>3, 17</u> 8, 38	<u>13, 27</u> 8, 28	<u>3, 37</u> 8, 18
3	<u>4, 14</u> 15, 29	<u>4, 24</u> 5, 19	<u>4, 34</u> 11, 35	<u>4, 37</u> 1, 25	<u>14, 24</u> 3, 37	<u>14, 34</u> 11, 30	<u>24, 34</u> 27, 37	<u>4, 18</u> 7, 37	<u>14, 28</u> 7, 27	<u>4, 38</u> 7, 17
4	<u>5, 15</u> 14, 28	<u>5, 25</u> 4, 18	<u>5, 35</u> 10, 34	<u>5, 36</u> 20, 21	<u>15, 25</u> 2, 36	<u>15, 35</u> 10, 31	<u>25, 35</u> 26, 36	<u>5, 19</u> 6, 36	<u>15, 29</u> 6, 26	<u>5, 39</u> 6, 16
5	<u>6, 16</u> 13, 27	<u>6, 26</u> 3, 17	<u>6, 36</u> 9, 33	<u>6, 35</u> 19, 22	<u>16, 26</u> 1, 35	<u>16, 36</u> 9, 32	<u>26, 36</u> 25, 35	<u>6, 20</u> 5, 35	<u>16, 30</u> 5, 25	<u>6, 40</u> 5, 15
6	<u>7, 17</u> 12, 26	<u>7, 27</u> 2, 16	<u>7, 37</u> 8, 32	<u>7, 34</u> 18, 23	<u>17, 27</u> 1, 40	<u>17, 37</u> 8, 33	<u>27, 37</u> 24, 34	<u>7, 21</u> 4, 54	<u>17, 31</u> 4, 24	<u>7, 31</u> 4, 14
7	<u>8, 18</u> 11, 25	<u>8, 28</u> 1, 15	<u>8, 38</u> 7, 31	<u>8, 33</u> 17, 24	<u>18, 28</u> 2, 39	<u>18, 38</u> 7, 34	<u>28, 38</u> 23, 33	<u>8, 22</u> 3, 33	<u>18, 32</u> 3, 23	<u>8, 35</u> 3, 13
8	<u>9, 19</u> 10, 24	<u>9, 29</u> 16, 40	<u>9, 39</u> 6, 30	<u>9, 32</u> 16, 25	<u>19, 29</u> 3, 38	<u>19, 39</u> 6, 35	<u>29, 39</u> 22, 32	<u>9, 23</u> 2, 32	<u>19, 33</u> 2, 22	<u>9, 37</u> 2, 12
9	<u>10, 20</u> 9, 23	<u>10, 30</u> 15, 39	<u>10, 40</u> 5, 29	<u>10, 31</u> 15, 26	<u>20, 30</u> 4, 37	<u>20, 40</u> 5, 36	<u>30, 40</u> 21, 31	<u>10, 24</u> 1, 31	<u>20, 34</u> 1, 21	<u>10, 38</u> 1, 11

Задания для контрольной работы № 2

Предпоследняя цифра номера зачетной книжки	Последняя цифра номера зачетной книжки студента									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0
	Номера вопросов									
0	1, 21, 41	11, 31, 51	1, 30, 60	11, 40, 50	1, 40, 50	11, 21, 60	1, 23, 45	11, 33, 55	1, 22, 43	11, 32, 53
1	2, 22, 42	12, 32, 52	2, 31, 59	12, 29, 49	2, 39, 49	12, 22, 59	2, 24, 46	12, 34, 56	2, 23, 44	12, 33, 54
2	3, 23, 43	13, 33, 53	3, 32, 58	13, 28, 48	3, 38, 48	13, 23, 58	3, 25, 47	13, 35, 57	3, 24, 45	13, 34, 55
3	4, 24, 44	14, 34, 54	4, 33, 57	14, 27, 47	4, 37, 47	14, 24, 57	4, 26, 48	14, 36, 58	4, 25, 46	14, 35, 56
4	5, 25, 45	15, 35, 55	5, 34, 56	15, 26, 46	5, 36, 46	15, 25, 56	5, 27, 49	15, 37, 59	5, 26, 47	15, 36, 57
5	6, 26, 46	16, 36, 56	6, 35, 55	16, 25, 45	6, 35, 45	16, 26, 55	6, 28, 50	16, 38, 60	6, 27, 48	16, 37, 58
6	7, 27, 47	17, 37, 57	7, 36, 54	17, 24, 44	7, 34, 44	17, 24, 54	7, 29, 51	17, 39, 41	7, 28, 49	17, 38, 59
7	8, 28, 48	18, 38, 58	8, 37, 53	18, 23, 43	8, 33, 43	18, 28, 53	8, 30, 52	18, 40, 42	8, 29, 50	18, 39, 60
8	9, 29, 49	19, 39, 59	9, 38, 52	19, 22, 42	9, 32, 42	19, 29, 52	9, 31, 53	19, 21, 43	9, 30, 51	19, 40, 41
9	10, 30, 50	20, 40, 60	10, 39, 51	20, 21, 41	10, 31, 41	20, 30, 51	10, 32, 54	20, 22, 44	10, 31, 52	20, 21, 42

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бобкова, Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / Н. М. Бобкова. – Минск: Наука и техника, 2007.
2. Бобкова, Н. М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений / Н. М. Бобкова. – Минск: Выш. шк., 1984.
3. Бабкова, Н. М. Фізична хімія тугаплаўкіх неметалічных і сілікатных матэрыялаў / Н. М. Бабкова. – Мінск: БДТУ, 1993.
4. Бобкова, Н. М. Физикохимия твердого состояния силикатных тугоплавких неметаллических материалов / Н. М. Бобкова. – Минск: БГТУ, 1996.
5. Терещенко, И. М. Теоретические основы получения неорганических неметаллических материалов: в 2 ч. / И. М. Терещенко. – Минск: БГТУ, 1992–2002. – Ч. 1. – 1992; Ч. 2. – 2002.
6. Бобкова, Н. М. Сборник задач по физической химии силикатов и тугоплавких неметаллических материалов / Н. М. Бобкова, Л. М. Силич, И. М. Терещенко. – Минск: Университетское, 1990.
7. Бобкова, Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Практикум / Н. М. Бобкова, И. М. Терещенко, Ю. Г. Павлюкевич. – Минск: БГТУ, 2008.
8. Павлов, П. В. Физика твердого тела / П. В. Павлов, А. Ф. Хохлов. – М.: Высш. шк., 2005.
9. Пащенко, А. А. Физическая химия силикатов / А. А. Пащенко. – М.: Высш. шк., 1986.
10. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений / В. С. Горшков [и др.]. – М.: Высш. шк., 1988.
11. Кузнецова, Т. В. Физическая химия вяжущих материалов / Т. В. Кузнецова, И. В. Кудряшов, В. В. Тимашов. – М.: Высш. шк., 1989.
12. Вест, А. Химия твердого тела: в 2 т / А. Вест. – М.: Мир, 1988. – 2 т.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
1. КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ КУРСА	4
1.1. Физикохимия твердого состояния тугоплавких неметаллических и силикатных материалов	4
1.2. Физико-химические свойства тугоплавких неметаллических и силикатных материалов	4
1.3. Фазовые равновесия в системах тугоплавких неметаллических и силикатных материалов	6
1.4. Силикаты в различных агрегатных состояниях	12
1.5. Механизм и последовательность реакций в твердом состоянии.....	13
2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ	15
2.1. Двухкомпонентные системы	15
2.2. Трехкомпонентные системы.....	18
3. КОНТРОЛЬНЫЕ РАБОТЫ.....	23
3.1. Контрольная работа № 1	23
3.2. Контрольная работа № 2.....	28
ПРИЛОЖЕНИЕ	32
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	34

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ТУГОПЛАВКИХ
НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Составители: **Бобкова** Нинель Мироновна
Бирюк Виктор Алексеевич

Редактор *Е. С. Ватеичкина*
Компьютерная верстка *Е. С. Ватеичкина*

Подписано в печать 31.05.2011. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 2,1. Уч.-изд. л. 2,2.
Тираж 100 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.